

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189776

(43)公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 G 65/02

C 1 0 G 65/02

B 0 1 J 23/88

B 0 1 J 23/88

M

23/89

23/89

M

27/13

27/13

M

27/19

27/19

M

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-367305

(22)出願日

平成9年(1997)12月25日

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 藤川 貴志

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内

(72)発明者 加藤 勝博

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 軽油の水素化処理方法

(57)【要約】

【課題】 LCO又はLCOと他の油との混合油中の硫黄化合物及び芳香族化合物を低減してディーゼルエンジン等に適した燃料油にする方法を提供する。

【解決手段】 原料油を、(1) 水素分圧3～7MPa、200～400℃、液空間速度0.5～5.0hr⁻¹、水素／オイル比100～1000L／Lで、無機酸化物担体に、触媒基準、酸化物換算で、10～25質量%の6a族金属又は0.1～5質量%の8族と、1～10質量%のCo及びNiの少なくとも一方とを含有する触媒を使用して深度脱硫工程を行い、油中の硫黄化合物を0.3質量%以下とし、(2) 水素分圧3～8MPa、200～370℃、液空間速度0.3～5hr⁻¹で、アルミナ担体又はアルミナを主成分とする無機酸化物担体に、触媒基準で、元素換算で、0.1～10質量%のPt、0.1～20質量%のPd、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含む触媒を使用して水素化処理工程を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点範囲が160～430℃の、分解系軽油又は該分解系軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を、深度脱硫工程及び水素化処理工程を経て高品質化する方法であって、

深度脱硫工程を、水素分圧3～7MPa、温度200～400℃、液空間速度0.5～5.0hr⁻¹、水素／オイル比100～1000L／Lの条件にて、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、10～25質量%の周期律表第ⅤⅠa族から選ばれる少なくとも1種の金属又は0.1～5質量%の周期律表第ⅤⅠⅠ族から選ばれる少なくとも1種の金属と、1～10質量%のコバルト及びニッケルの少なくとも一方とを含有させた触媒を使用して行い、該工程後の油中の硫黄化合物を0.3質量%以下とし、

水素化処理工程を、水素分圧3～8MPa、温度200～370℃、液空間速度0.3～5hr⁻¹の条件にて、アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10質量%の白金、0.1～20質量%のパラジウム、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含む触媒を使用して行う、ことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

【請求項2】 深度脱硫工程の後に脱ガス工程を経ることを特徴とする請求項1記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項3】 水素化処理工程で使用する触媒の白金とパラジウムの質量比が、〔パラジウム〕／〔パラジウム＋白金〕の値で、0.3～0.9であることを特徴とする請求項1又は2記載の軽油の水素化処理方法。

【請求項4】 水素化処理工程で使用する触媒のアンモニア-TPD法による酸量が、0.4～3mmol／gであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の軽油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、軽油の水素化処理方法に関し、詳しくは分解系軽油や該油を含むブレンド油中の硫黄化合物及び芳香族化合物を低減してディーゼルエンジン等に適した燃料油にする方法に関する。

【0002】

【技術背景】 内燃機関として多用されているディーゼルエンジンは、原油の常圧蒸留によって得られる特定の沸点範囲の直留軽油留分、又はその直留軽油留分に水素化処理を施して得た軽油留分からなる軽油、或いはそれら軽油留分を主基材とし、それに他のソースから得た軽油留分をブレンドして得た軽油を燃料としている。

【0003】 ディーゼルエンジンに適する軽油直留留分は、原油単位量当たり限られた量しか原油に含まれておらず、しかも入手できる原油が年々重質化しているため、益々原油中の軽油直留留分の含有量が少なくなる傾

向にある。軽油留分の必要量を確保するために、重質油を分解して、軽油基材に転化することも行われている。

【0004】 一方、軽油の需要は、ディーゼルエンジンの増加に伴う軽油の需要増大といった要因もあって、益々増大する傾向になり、近い将来、軽油の供給量が不足することも予想される。

【0005】 原油から直留留分として得られる軽油留分の不足に対処し、軽油の需要増大に応ずる一つの方法は、直留軽油留分にブレンドするブレンド基材の生産量を増やすことである。そこで、接触分解装置から得られる特定の沸点範囲の軽質分解系軽油(Light Cycle Oil、以下、LCOと略す)が、上述した原油の重質化に伴い余剰傾向にあることから、軽油用の新たなブレンド基材のための原料油として注目されている。

【0006】 しかし、LCOは多量の芳香族成分を含有しているため、LCOをそのままの性状で直留軽油留分にブレンドすると、ブレンド軽油の芳香族化合物の含有率が增大してセタン価を低下させ、軽油としての品質低下が懸念される。また、芳香族化合物の含有率が高いため、ブレンド軽油をディーゼルエンジンの燃料として使用した際、バティキュレート(芳香族化合物の一部が不完全燃焼することによって発生する微細粒子状の大気汚染物質)の発生量が増加することが懸念される。更に、LCOは、独特の着色を呈しており、これをそのまま軽油のブレンド基材として用いると製品軽油の色相面での品質が問題となる。

【0007】 このようなLCOをブレンド基材として使用するために、LCOを接触水素化処理して芳香族化合物の含有量を低減する試みがなされているが、次のような問題がある。

(1) 従来の水素化処理技術では、LCO中の硫黄化合物、或いは該硫黄化合物が水素化処理されて生成する硫化水素が、芳香族化合物の水素化反応を阻害すると共に、触媒上の活性点を被毒して活性劣化を引き起こす。

(2) LCOは、直留軽油留分に比べて、全硫黄化合物含量は少ないものの、高沸点の難脱硫性硫黄化合物(例えば、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン)を高い含有率で含有するため、過酷な条件の深度脱硫を必要とする。

(3) LCOの性状、或いは生成油に要求される規格によっては、生成油中の硫黄分を所定レベルまで更に引き下げる必要がある、このような場合、触媒には、上記の難脱硫性硫黄化合物を水素化処理して除去できる、効率的、効果的な水素化(脱硫)性能が要求される。

【0008】 従って、芳香族化合物を低減し、軽油留分のブレンド基材として適したLCOとするための、LCOの水素化処理に必要な触媒の条件は、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、耐硫黄性を合わせ持ち、更に難脱硫性硫黄化合物を水素化処理して除去できる高い脱

硫性能をも有することである。

【0009】従来、LCOの水素化処理用触媒として試みられてきた触媒は、2種類に大別され、その一つは主として軽質油の水素化処理に使用されている水素化処理用触媒であり、他の一つは石油精製プロセスの脱硫処理用として代表的に使用されている周期律表の第VIA族金属—第VII族金属系触媒、例えばアルミナを担体とするCoMo系やNiW系等の脱硫用触媒である。

【0010】しかし、上記の水素化処理用触媒は、触媒の活性成分として、Ni、Pd、Pt等の耐硫黄性が乏しい金属種を使用しているため、原料油中に含まれる硫黄化合物が数ppm以下という低硫黄雰囲気下でしか有効に機能せず、硫黄化合物含有量がそれより高いLCOの水素化処理には適していない。

【0011】また、上記の脱硫用触媒は、耐硫黄性は十分であるが、芳香族化合物の水素化性能は不十分である。これを補うために、水素分圧を100MPa程度或いはそれ以上に高めると、設備費や運転費が嵩み、代わりに反応温度を高めると、発熱反応である水素化反応にとって反応平衡上不利になるのみならず、分解反応や縮重合反応等の副反応が著しくなって目的生成物の収率が低下し、しかも生成油の色相問題は依然として改善されない。

【0012】本発明者等は、先に、以上のような問題を解決するために、アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、Pt、Pd、及びハロゲンを特定量で含有させた、LCOの水素化処理触媒として好適な触媒と、この触媒を用いた軽油の水素化方法とを提案している（特願平9-215581号）。この先提案の触媒について更に検討を進めたところ、原料油中の硫黄分含有量が一定量（0.3質量%）を超えると、前述の（1）の問題（水素化反応の阻害や、触媒の活性点の被毒）が生じることがあり、該触媒が有している水素化性能や触媒寿命が十分に生かし得ないことを見出した。

【0013】

【発明の目的】本発明は、この先提案の水素化触媒を使用してLCOを水素化処理する方法であって、該触媒の優れた上記の特定を十分に生かしつつ、LCOをディーゼルエンジン用の燃料油そのものとして、或いはブレンド基材として適した高品質なものとするための水素化処理方法を提案することを目的とする。

【0014】

【発明の概要】本発明者等は、先ず、原料油中の硫黄分を0.3質量%以下とするためには前処理として脱硫を行うことが重要であり、また該脱硫処理で生じる可能性の高い硫化水素を該脱硫後に除去することが好適であるとの知見を得た。次いで、これら各処理の条件を追求中、特開平8-283747号公報に開示のディーゼル軽油の製造方法において、本発明の触媒とは異なる触媒

で水素化処理するのに先立ち、これらの工程を行っていることを見出したが、本発明の触媒を使用する場合、この公報に開示のこれらの工程の広く曖昧な条件の中から、独自の条件を特定する必要があるとの知見を得た。

【0015】本発明は、以上の知見に基づいてなされたもので、LCO又は該LCOと他の炭化水素油とのブレンド油を、深度脱硫工程及び水素化処理工程を経て高品質化する水素化処理方法であって、深度脱硫工程を、水素分圧3～7MPa、温度200～400℃、液空間速度0.5～5.0hr⁻¹、水素/オイル比100～1000L/L（リットル/リットルの意）の条件にて、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、10～25質量%の周期律表第VIA族から選ばれる少なくとも1種の金属又は0.1～5質量%の周期律表第VII族から選ばれる少なくとも1種の金属と、1～10質量%のコバルト及びニッケルの少なくとも一方とを含有させた触媒を使用して行い、該工程後の油中の硫黄化合物を0.3質量%以下とし、水素化処理工程を、水素分圧3～8MPa、温度200～370℃、液空間速度0.3～5hr⁻¹の条件にて、アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10質量%の白金、0.1～20質量%のパラジウム、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含有させた触媒を使用して行う、ことを特徴とする。

【0016】また、本発明は、〔1〕深度脱硫工程の後に脱ガス工程を経ること、〔2〕水素化処理工程で使用する触媒の白金とパラジウムの質量比が、〔パラジウム〕/〔パラジウム+白金〕の値で、0.3～0.9であること、〔3〕水素化処理工程で使用する触媒のアンモニア—TPD法による酸量が、0.4～3mmol/gであることが好ましい。

【0017】本発明の方法で原料油とするLCO又は該LCOと他の炭化水素油とのブレンド油は、沸点が170～390℃の留分を80質量%以上、好ましくは90質量%以上含み、しかも硫黄化合物及び芳香族化合物を含有するものである。例えば、接触分解軽油、熱分解軽油等、或いは該軽油と直留軽油、水素化処理軽油、脱硫処理軽油等とのブレンド油がある。

【0018】沸点が390℃より高い原料油では、難脱硫性の硫黄化合物、例えば4、6—ジメチルジベンゾチオフェン等の量が著しく増加し、深度脱硫工程の温度を高くする必要が生じ、生成油の色相が悪化する。逆に、沸点が170℃未満の原料油では、生成油のセタン価が著しく低下する。

【0019】本発明の方法における深度脱硫工程は、原料油の硫黄分の除去を主な目的とするもので、脱硫触媒により水素化脱硫処理する工程である。脱硫工程の反応条件は、水素分圧が3～7MPa、好ましくは4～7MPaであり、温度が200～400℃、好ましくは25

0~350℃であり、液空間速度が0.5~5.0 hr⁻¹、好ましくは1.0~3.0 hr⁻¹であり、水素／オイル比が100~1000 L/L、好ましくは200~300 L/Lである。

【0020】水素分圧が3 MPa未満であると、触媒の脱硫活性が低下すると共に生成油の色相が悪化し、逆に7 MPaを超えると、設備の耐圧を高める必要が生じる。反応温度が200℃未満であると、触媒の脱硫活性が低下し、400℃を超えると、脱硫活性が飽和するばかりか、生成油の色相が悪化する。液空間速度が5.0 hr⁻¹を超えると、触媒と原料油の接触時間が短くなり過ぎ、脱硫反応が十分に行われず、生成油の残留硫黄分が多くなり、0.5 hr⁻¹未満では必要以上に接触時間が長くなり過ぎ、処理効率が低下する。水素／オイル比が100 L/L未満であると、十分に脱硫反応が進まず、逆に1000 L/Lを超えると、過剰の水素を消費し、処理コストが増大する。

【0021】脱硫工程で使用する触媒の担体を構成する無機酸化物としては、種々のものが使用でき、例えば、シリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア、シリカーベリリア、シリカーチタニア、シリカーボリア、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、アルミナーボリア、アルミナークロミア、チタニアジルコニア、シリカーアルミナトリア、シリカーアルミナージルコニア、シリカーアルミナーマグネシア、シリカーマグネシアジルコニア等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上の混合物が挙げられる。これらの無機酸化物のうち、好ましくは、アルミナ、シリカーアルミナ、アルミナーチタニア、アルミナーボリア、アルミナージルコニアであり、特に好ましくは、γ-アルミナである。

【0022】上記担体に担持させる一方の活性成分である周期律表第ⅤⅠa族《以下、6a族》金属から選ばれる少なくとも1種は、例えば、モリブデン、タングステン等であり、その担持量は、触媒基準、酸化物換算で、10~25質量%である。6a族金属が10質量%より少ないと、活性点として働く6a族金属の絶対量が少なくなり、脱硫活性が発現せず、25質量%より多いと、金属の凝集が起こり、活性点の数が減少し、やはり脱硫活性が低下する。

【0023】他方の活性成分である周期律表第ⅤⅡⅠ族《以下、8族》金属から選ばれる少なくとも1種は、例えば、コバルト、ニッケル等であり、その担持量は、触媒基準、酸化物換算で、1~10質量%である。8族金属が1質量%より少ないと、充分な脱硫活性が得られず、10質量%を超えると、脱硫活性が飽和する。

【0024】なお、必要に応じて、上記の6族金属及び8族金属に加えて、リン、ホウ素、亜鉛、ジルコニウム等を含ませることができる。

【0025】上記の脱硫触媒の平均細孔径は、小さすぎると、所期の脱硫活性が得られず、大きすぎると、細孔内への硫黄化合物の拡散性は良いものの、触媒の有効表面積が小さくなり、脱硫活性が低下するため、約60~90 Åとすることが好ましい。

【0026】本発明では、以上の深度脱硫工程後の生成油中の硫黄化合物が0.3質量%以下とすることが重要である。該油中の硫黄化合物が0.3質量%より多量であると、後述する水素化処理工程における水素化反応が十分に進行せず、また該工程で使用する触媒の水素化活性及び触媒寿命が不十分なものとなる。硫黄化合物の含有量の下限値は、特に制限しないが、現在一般に供給されるLCOを上記条件の脱硫工程で容易かつ確実に達成できる程度の量であればよく、具体的には約0.045質量%を挙げることができる。

【0027】上記の深度脱硫工程後に、本発明では、該工程で生成する硫化水素ガス、アンモニアガス等を除去するために、脱ガス工程を設けることが好ましい。この脱ガス工程は、ガスセパレーター、ガストリッパー等の、一般に使用されている油-ガス分離装置を使用して行うことができる。

【0028】上記の深度脱硫工程又は上記の脱ガス工程後に行う水素化処理工程は、本発明者等による先提案の触媒を使用し、該先提案の条件に従って行う。すなわち、水素分圧3~8 MPa、温度200~370℃、液空間速度0.3~5 hr⁻¹の条件にて、アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1~10質量%の白金、0.1~20質量%のパラジウム、及び0.05~1.2質量%のハロゲンを含む触媒を使用して行う。

【0029】水素分圧が3 MPa未満であると、水素化反応が十分に行われなければならず、セタン価の向上が見られず、色相も悪化し、8 MPaを超えると、設備の耐圧を高くする必要が生じる。反応温度が200℃未満であると、触媒の水素化活性が低下し、370℃を超えると、水素化活性が飽和するばかりか、生成油の色相が悪化する。液空間速度が5.0 hr⁻¹を超えると、触媒と原料油の接触時間が短くなり過ぎ、水素化反応が十分に行われず、0.3 hr⁻¹未満では、必要以上に接触時間が長くなり過ぎ、処理効率が低下する。なお、水素／オイル比は、特に限定しないが、100 L/L未満であると、十分な水素化反応が行われず、1000 L/Lを超えると、過剰の水素を消費することになるため、100~1000 L/Lとすることが好ましい。

【0030】また、この工程に使用する上記の触媒は、本発明者等による先願（特願平9-9-215581号）に記載の通りであり、担体は、アルミナ又はアルミナを主成分とする無機酸化物からなる。このアルミナとしては、α-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、δ-アルミナ等の種々のアルミナを使用することができ

るが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でもγ-アルミナが適している。なお、アルミナは、不可避不純物を含んでいるが、この不可避不純物は、上記の無機酸化物とは区別される。

【0031】アルミナ以外の無機酸化物（以下、担体副成分と言う）は、第1の群として、例えば、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ハフニア、セリア、イットリア、ニオブ、クロミア、トリア等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0032】第2の担体副成分の群は、ゼオライト、モレキュラシーブ等の結晶性無機酸化物、あるいはモンモリロナイト、カオリン、ペントナイト、サポナイト等の粘土鉱物等であり、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0033】第3の担体副成分の群は、ジルコニア、チタニア等の特定の金属酸化物を硫酸イオンで賦活した無機酸化物、例えば、 SO_4/ZrO_2 、 SO_4/TiO_2 等であり、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0034】また、上記第1～第3の担体副成分の群から、2種以上を任意に選択して使用する（例えば、第1の群のシリカと第3の群の SO_4/ZrO_2 とを併用する）こともできる。担体副成分のうちで最も好ましいのは、シリカ、ボリア、ジルコニアであり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用する。

【0035】担体副成分の担体中の含有率は、担体基準、酸化物換算で、5～50質量%、好ましくは10～40質量%である。

【0036】以上のアルミナと担体副成分とで構成される担体の比表面積、細孔容積及び平均細孔径は、特に制限されないが、耐硫黄性に優れ、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性が高い触媒にするためには、比表面積は $100\sim600\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200\sim400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.4\sim1.2\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径は $50\sim200\text{\AA}$ 、好ましくは $50\sim150\text{\AA}$ が適している。また、この担体は、アンモニア-TPD法で測定される酸量が $0.6\sim3.5\text{mmol}/\text{g}$ であることが好ましい。

【0037】以上の担体に担持させる活性成分は、白金の化合物及びパラジウムの化合物であり、具体的には、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、磷酸塩、有機酸塩等が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。

【0038】これらの活性成分のうち、白金の含有量は、触媒基準、元素換算で、 $0.1\sim10$ 質量%、好ましくは $0.2\sim5$ 質量%、より好ましくは $0.2\sim3$ 質量%である。白金が、 0.1 質量%未満では、白金に帰属する活性点が十分に得られず、 10 質量%を超えると、白金化合物の凝集等によって活性金属の分散性が悪

くなるばかりでなく、効率的に分散させる活性金属含有量の限度を超えてしまうため、コスト的にも好ましくない。

【0039】パラジウムの含有量は、触媒基準、元素換算で、 $0.1\sim20$ 質量%、好ましくは $0.2\sim15$ 質量%、より好ましくは $0.2\sim10$ 質量%である。パラジウムが、 0.1 質量%未満では、パラジウムに起因する効果を発現させるには不十分であり、 20 質量%を超えると、白金のみならず、担体上に存在する反応活性点をも被覆してしまい、触媒活性の向上がみられなくなる。

【0040】触媒上への硫黄の吸着を押さえる上で効果的な上記の白金とパラジウムとの複合化触媒の、耐硫黄性のより一層の向上と、触媒活性のより一層の向上とを達成するために、白金とパラジウムの比を特定の範囲に保つことが好適であり、本発明では、白金とパラジウムの質量比を、 $[\text{パラジウム}]/[\text{パラジウム}+\text{白金}]$ の値で、 $0.3\sim0.9$ 、好ましくは $0.5\sim0.9$ とすることが望ましい。

【0041】また、これらの活性成分と共に担体に担持させるハロゲンの含有量は、触媒基準、元素換算で、 $0.05\sim1.2$ 質量%である。このハロゲンは、上記の活性成分の化合物として塩化金属酸塩や塩化物等のハロゲン化物を使用する場合、あるいは後述する触媒調製の際に溶媒成分等として塩酸等のハロゲン化物を使用する場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、ハロゲン化物以外の化合物を使用する場合や、ハロゲン化物に由来するハロゲンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のハロゲン源、例えば、塩素、塩酸、過塩素酸、フッ酸、二酸化塩素、安定化二酸化塩素液、フッ素、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、臭素、臭化アンモニウム、ヨウ素、ヨウ化水素酸等を使用すればよい。

【0042】硫黄は、一般に電子を受け取る傾向にあり、電子不足の部分には吸着し難いと推測されている。この考えに基づくと、担体に酸性質を付与すれば、電子が活性金属から担体に移行し、硫黄の吸着が減少すると言う結果が想定される。これにより、触媒の大幅な耐硫黄性の向上が期待できる。但し、Y型ゼオライト、モルデナイト、鉄シリケートのような強酸点を有する物質を触媒担体として使用すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率が低下する。従って、担体の酸性質は、複合酸化物の組合せ及びハロゲンの添加により、十分に制御することが重要となる。

【0043】ハロゲンは、触媒の酸性質を向上させる作用をなし、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、活性成分の分散性を向上させ、かつ担体上の酸点の量が最適値を示して、芳香族化合物の吸着を促進し、芳香族化合物の水素化活性を向上させる。また、触媒表面上へのハロゲンイオンの添加は、プラスにチャージされた白金

10

20

30

40

50

ーパラジウム構造を安定化させる作用をもなす。従って、ハロゲンイオンの添加により、白金ーパラジウムは、電子不足の状態となって硫黄の吸着を押さえ、触媒に高い耐硫黄性を付与する。但し、ハロゲンイオンが過剰に存在すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率を低下させる。

【0044】以上の成分からなる水素化処理工程に使用する触媒において、アンモニア-TPD法で測定した酸量が、 $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。

ここで、アンモニア-TPD (Temperature Programmed Desorption) 法とは、試料（すなわち、担体や触媒）の所定量を吸着管に充填し、前処理として不活性ガス流中で所定温度まで所定時間で昇温し、同気流中で同温度で所定時間保持し、室温まで所定時間で降温し、室温、常圧にて所定時間のアンモニア吸着を行った後、上記の不活性ガスを流した状態で、所定の減圧下で所定温度で所定時間の脱気処理を行い、この試料について、所定の昇温速度で、上記の不活性ガス流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、このスペクトルから得られるアンモニア量により酸量を特定する方法を言う。

【0045】酸量が、 0.4 mmol/g 未満であると、白金族金属の高い分散性が確保できず、また白金族金属の電子密度を減少させることが困難になるため、芳香族化合物の核水素化の向上効果及び耐硫黄性の向上効果を十分に得ることができず、 3 mmol/g より多いと、原料油留分の過分解等の好ましくない副反応を引き起こす。なお、酸量が $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ の範囲内にあり、かつ各成分の含有率が上記した所定の範囲内にある場合に、芳香族化合物の核水素化や難脱硫性硫黄化合物の低減等をより効果的に達成することができる。

【0046】上記の水素化処理工程用の触媒は、例えば、酸、水、アルコール類等の溶媒に上記活性成分の化合物、場合によってハロゲン源を溶解させて調製した溶液に、上記担体を含浸させる含浸処理を1回以上行い、担体に活性成分及びハロゲンを担持させる含浸法により調製することができる。このときの溶媒は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶媒を使用することができる。含浸処理後に、乾燥、焼成が行われるが、含浸処理の回数が複数になる場合には、含浸処理毎に、乾燥、焼成を行ってもよい。

【0047】なお、白金化合物とパラジウム化合物、あるいはハロゲン源を含浸させる順序は、特に制限はなく、白金化合物、パラジウム化合物、ハロゲン源を順番は問わないが順々に含浸させてもよいし、同時に含浸させてもよい。酸性質や細孔の性状等の製品触媒の特性の面、あるいは操作性の面からは、同時に含浸させることが好ましい。

【0048】他の調製方法としては、担体として成形する前の担体材料に、活性成分の一部あるいは全部、場合

によってハロゲン源の一部あるいは全部を混合し、一体的に成形する混練法、あるいは共沈法等が挙げられる。

【0049】このような調製方法によって調製される水素化処理工程用の触媒は、触媒としての機能が発現する限り、その比表面積、細孔容積、平均細孔径及び細孔径分布は、特に制限されないが、前述した担体と同様に、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるためには、比表面積は $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径は $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 、好ましくは $50 \sim 150 \text{ \AA}$ 、細孔径分布（すなわち、平均細孔径 $\pm 15 \text{ \AA}$ の細孔径を有する細孔の割合）は70%以上、好ましくは80%以上である。

【0050】上述した各工程からなる本発明の軽油の高品質化処理法は、原料油を特定の条件で水素化脱硫し、続いて必要に応じて脱ガス（硫化水素やアンモニウム等の除去）を行った後、特定の条件で更に水素化処理することにより、高いセタン価と良好なカラーを有し、しかも残留硫黄分の低い軽油留分として高品質化する方法である。この一連の工程は、例えば、高圧流通式反応器に移動床又は流動床式触媒層を形成した通常の実験装置と、通常の実験装置とを使用し、しかも比較的マイルドな反応条件で行われる。従って、本発明方法によれば、余剰のLCO等をディーゼル燃料等に適した高品質の軽油留分に、経済的に転化することができる。

【0051】

【実施例】（触媒の調製例）

・脱硫工程用の触媒：

例1（CoMo系触媒a）

細孔容積 0.70 ml/g 、比表面積 $334 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 69 \AA のアルミナ担体（実質的には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる）に、炭酸コバルト 5.5114 g 、モリブドリン酸 19.0187 g 、オルトリン酸 1.9498 g をイオン交換水 38.5 g に溶解した水溶液を含浸し、約 25°C で約2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて 500°C で4時間焼成して、触媒aを得た。

【0052】この触媒aは、 CoO （5質量%）- MoO_3 （20質量%）- P_2O_5 （3質量%）/ Al_2O_3 （72質量%）であり、比表面積 $248 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.43 ml/g 、平均細孔直径 78 \AA であった。

【0053】例2（NiMo系触媒b）

細孔容積 0.70 ml/g 、比表面積 $334 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 69 \AA のアルミナ担体（実質的には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる）に、パラモリブデン酸アンモニウム 16.3542 g をイオン交換水 38.5 g に溶解した水溶液を含浸し、約 25°C で約2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて 500°C で4時間焼成した。次いで、硝酸ニッケル 5.6084 g をイオン交換水 $38.$

5 gに溶解した水溶液を含浸し、約25℃で約2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、触媒bを得た。

【0054】この触媒bは、NiO (5質量%) - MoO₃ (20質量%) / Al₂O₃ (75質量%) であり、比表面積242 m²/g、細孔容積0.46 ml/g、平均細孔直径77 Åであった。

【0055】・水素化処理工程用の触媒：

例3

細孔容積0.71 ml/g、比表面積363 m²/gのシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ重量比=20/80、直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.66 mmol/g) 37.66 gに、10%塩酸水溶液31.26 gに塩化白金酸6水和物0.5005 gと塩化パラジウム0.6278 gを溶解させた溶液を含浸し、約25℃で2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず120℃で約1時間乾燥し、次いで500℃で4時間焼成して、触媒Aを得た。

【0056】触媒Aは、Pt (0.51質量%) - Pd (0.97質量%) - Cl (0.57質量%) / SiO₂ - Al₂O₃ (97.95質量%) であり、比表面積282 m²/g、細孔容積0.73 ml/g、平均細孔直径67 Å、細孔径分布74%、酸量0.47 mmol/gであった。

【0057】例4

細孔容積0.73 ml/g、比表面積380 m²/gのアルミナ (直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.56 mmol/g) 47.67 gに、イオン交換水25.08 gに塩化白金酸6水和物0.4595 gと塩化パラジウム0.1585 gを溶解させた溶液を含浸し、例3と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Bを得た。

【0058】触媒Bは、Pt (0.55質量%) - Pd (0.28質量%) - Cl (0.48質量%) / Al₂O₃ (98.69質量%) であり、比表面積280 m²/g、細孔容積0.67 ml/g、平均細孔直径74 Å、細孔径分布77%、酸量0.48 mmol/gであった。

【0059】例5 (比較触媒)

細孔容積0.54 ml/g、比表面積582 m²/gの酸型のUSY型ゼオライト粉末 (ゼオライトのシリカ/アルミナmol比=36、ユニットセルサイズ=24.28 Å、酸量=0.08 mmol/g) 37.29 gに、10%塩酸水溶液22.102 gに塩化白金酸6水*

原料油 (直留軽油70容量%とFCC分解軽油30容量%の混合油)

比重 (15/4℃) : 0.8713

粘度 (@30℃) : 4.350 mm²/s

蒸留性状 : 初留点 : 171.5℃

50%点 : 298.0℃

90%点 : 363.0℃

*和物0.4995 gと塩化パラジウム0.3139 gを溶解させた溶液を含浸し、約25℃で2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず120℃で約1時間乾燥し、次いで500℃で4時間焼成して、触媒Cを得た。

【0060】触媒Cは、Pt (0.51質量%) - Pd (0.50質量%) - Cl (0.34質量%) / ゼオライト (98.65質量%) であり、比表面積484 m²/g、細孔容積0.49 ml/g、酸量0.06 mmol/gであった。

【0061】例6 (比較触媒)

細孔容積0.97 ml/g、比表面積342 m²/gのシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ重量比=88/12、直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.09 mmol/g) 37.29 gに、10%塩酸水溶液36.1713 gに塩化白金酸6水和物0.5008 gと塩化パラジウム0.3134 gを溶解させた溶液を含浸し、約25℃で2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず120℃で約1時間乾燥し、次いで500℃で4時間焼成して、触媒Dを得た。

【0062】触媒Dは、Pt (0.50質量%) - Pd (0.49質量%) - Cl (0.43質量%) / SiO₂ - Al₂O₃ (98.58質量%) であり、比表面積298 m²/g、細孔容積0.88 ml/g、平均細孔直径98 Å、細孔径分布76%、酸量0.07 mmol/gであった。

【0063】[軽油の高品質化例]

実施例1及び比較例1、2

上記の例1で調製した脱硫工程用触媒aと、例3で調製した水素化処理工程用触媒A、例5、6で調製した比較の水素化処理工程用触媒C、Dを用い、原料油の高品質化処理を行った。原料油としては、直留軽油70容量%、FCC分解軽油30容量%の混合油であって、表1に示す性状のものを用いた。脱硫工程は、固定床流通式高圧反応装置を用い、表2の条件で行った。脱ガス工程は、ガスストリッパを用いて行った。水素化処理工程は、固定床流通式高圧反応装置を用い、表3の条件で行った。なお、脱硫工程用触媒aは、粉碎後、16~32メッシュの粒径のものを使用し、脱硫工程用触媒a及び水素化処理工程用触媒A、C、Dとも、公知の方法により表4に示す条件で予備硫化した。

【0064】

【表1】

終点 : 387.0℃

硫黄分 : 1.0質量%
 飽和炭化水素成分 : 55.9容量%
 オレフィン成分 : 4.2容量%
 全芳香族成分 : 34.3容量%
 一環芳香族分 : 20.5容量%
 二環芳香族分 : 17.3容量%
 三環芳香族分 : 2.2容量%
 セタン指数 : 47.7
 セーボルト色 : -16以下

【0065】

【表2】脱硫工程

温度 : 360℃
 水素分圧 : 4.9MPa
 液空間速度 : 1.5hr⁻¹
 水素/オイル比 : 560m³/m³

【0066】

*【表3】水素化処理工程

温度 : 300℃
 水素分圧 : 4.9MPa
 液空間速度 : 1.5hr⁻¹
 水素/オイル比 : 560m³/m³

【0067】

*【表4】

脱硫工程用触媒a及び水素化処理工程用触媒A、C、Dの前処理条件

水素分圧 : 4.9MPa
 雰囲気 : 水素ガス流通下
 温度 : ステップ昇温 ; 150℃にて1.5hr維持、

次いで300℃にて2hr維持

【0068】反応結果については、以下の方法で解析した。上記条件で反応を開始し、8日間経過した時点で、脱硫工程で得られた処理油（以下、処理油と略す）と水素化処理工程で得られた生成油（以下、生成油と略す）を採取し、その性状を分析し、結果を表5に示した。脱芳香族率は、処理油中の芳香族分が低減した割合と定義し、処理油及び生成油中の芳香族分の分析値から、数1に示す式により算出した。また、処理油及び生成油中の芳香族分の分析値と液空間速度とから、数1に示す式により反応速度定数を算出し、水素化処理工程における水素化反応の進行のし易さを評価した。なお、反応速度定数※

※数が高い程、進行し易いことを示している。

【0069】

【数1】

脱芳香族率(%) = $[(A_F - A_P) / A_F] \times 100$

A_F : 処理油中の芳香族分(容量%)

A_P : 生成油中の芳香族分(容量%)

脱芳香族反応速度定数 = $\ln(A_F / A_P) \times LHSV$

LHSV : 液空間速度(hr⁻¹)

【0070】

【表5】

処理油及び生成油の性状

		実施例		
		1	1	2
	脱硫工程	水素化処理工程		
触媒	a	A	C	D
	処理油	生成油		
芳香族分(容量%)	33.7	7.8	28.7	30.9
脱芳香族率(%)		76.9	14.8	8.3
脱芳香族速度定数		2.23	0.28	0.18
セーボルト色	-16	24.3	19.2	17.8
セタン指数	52.0	61.9	55.6	55.6
硫黄分(質量ppm)	474	38	215	294

【0071】実施例2

上記の例2で調製した脱硫工程用触媒bと、例4で調製した水素化処理工程用触媒Bを用いる以外は、実施例1と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果

を解析し、結果を表6に示す。

【0072】

【表6】

処理油及び生成油の性状

	脱硫工程	水素化処理工程
触媒	b	B
	処理油	生成油
芳香族分 (容量%)	33.2	18.9
脱芳香族率 (%)		43.1
脱芳香族速度定数		0.85
セーボルト色	-16	14
セタン指数	52.4	59.1
硫黄分 (質量ppm)	643	112

【0073】比較例3

脱硫工程及び脱ガス工程を行わず、水素化処理工程用触媒Bを用いる以外は、実施例1と同様にして直接水素化処理を行った。反応開始後10時間目にサンプリングを行い、芳香族分の濃度を測定したところ、芳香族分は33.8%であり、核水素化反応が余り進行していないことが分かった。

【0074】実施例3

表2に示す脱硫工程の条件中、液空間速度を5.2hr⁻¹にする以外は、実施例1と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表7に示す。

【0075】

【表7】

処理油及び生成油の性状

	脱硫工程	水素化処理工程
触媒	a	A
	処理油	生成油
芳香族分 (容量%)	33.8	24.7
脱芳香族率 (%)		26.9
脱芳香族速度定数		0.47
セーボルト色	-16以下	21.1
セタン指数	50.1	53.4
硫黄分 (質量ppm)	2432	1241

【0076】実施例4

表2に示す脱硫工程の条件中、液空間速度を2.8hr⁻¹にする以外は、実施例1と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表8に示す。

【0077】

【表8】

処理油及び生成油の性状

	脱硫工程	水素化処理工程
触媒	a	A
	処理油	生成油
芳香族分 (容量%)	33.8	19.8
脱芳香族率 (%)		41.59
脱芳香族速度定数		0.80
セーボルト色	-16以下	21.1
セタン指数	51.1	53.4
硫黄分 (質量ppm)	1154	346

【0078】表5～8及び比較例3から明らかなように、実施例1～4では、水素化処理工程を同一条件下で行っている、比較例1～3に比して、生成油中の芳香族化合物及び硫黄化合物の含有率が著しく少ない。これは、先提案の触媒を使用して行う本発明における水素化処理工程が、560m³/m³と言う高い水素/オイル比で、しかも従来の水素化処理工程とほぼ同じ水素分圧及び反応温度の下で、芳香族化合物の水素化反応に対して有効であること示している。

【0079】実施例5

表2に示す脱硫工程の条件を調整して該工程で得られる処理油の性状を表9に示すようにすること、表3に示す水素化処理工程の条件中の温度を芳香族分20%要求温度に調整すること以外は、実施例1と同様にして、原料油の高品質化処理を長期間に渡って行い、水素化処理工程用触媒Aの活性寿命を調べた。

【0080】

【表9】

処理油の性状

触媒	a	a
芳香族分 (容量%)	34.0	32.3
セーボルト色	-5.6	-14.7
セタン指数	52.8	53.9
硫黄分 (質量ppm)	420	100

【0081】結果は、図1に示すように、芳香族分20%要求温度は、硫黄分420ppmの処理油が、硫黄分100ppmの処理油に比べ、やや高めに推移した。また、芳香族分20%要求温度の高い硫黄分420ppmの処理油についての生成油中の硫黄分とセーボルト色の経時変化を各々図2と図3に示した。

【0082】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明の方法によれば、硫黄化合物及び芳香族化合物の含有量の少ない高品質のディーゼル軽油を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

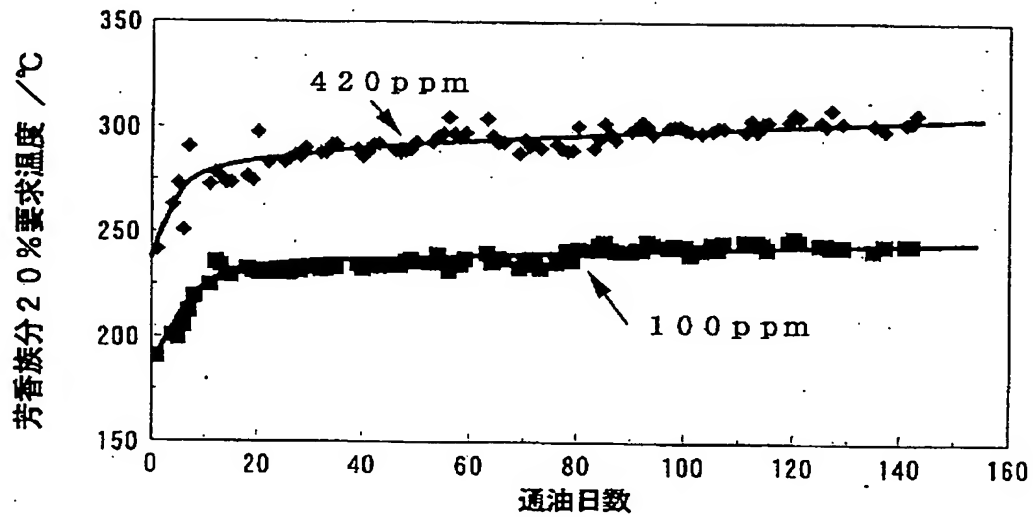
【図 1】 実施例 5 で得られた芳香族分 20% 要求温度の経時変化を示す図である。

【図 2】 実施例 5 で得られた硫黄分 420 ppm の処理油についての生成油中の硫黄分の経時変化を示す図であ

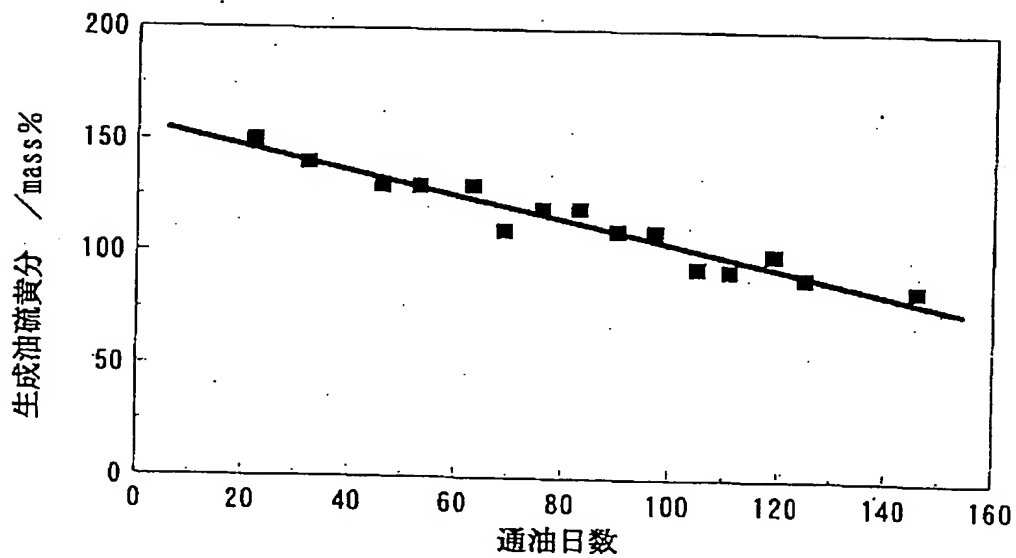
る。

【図 3】 実施例 5 で得られた硫黄分 420 ppm の処理油についての生成油のセーボルト色の経時変化を示す図である。

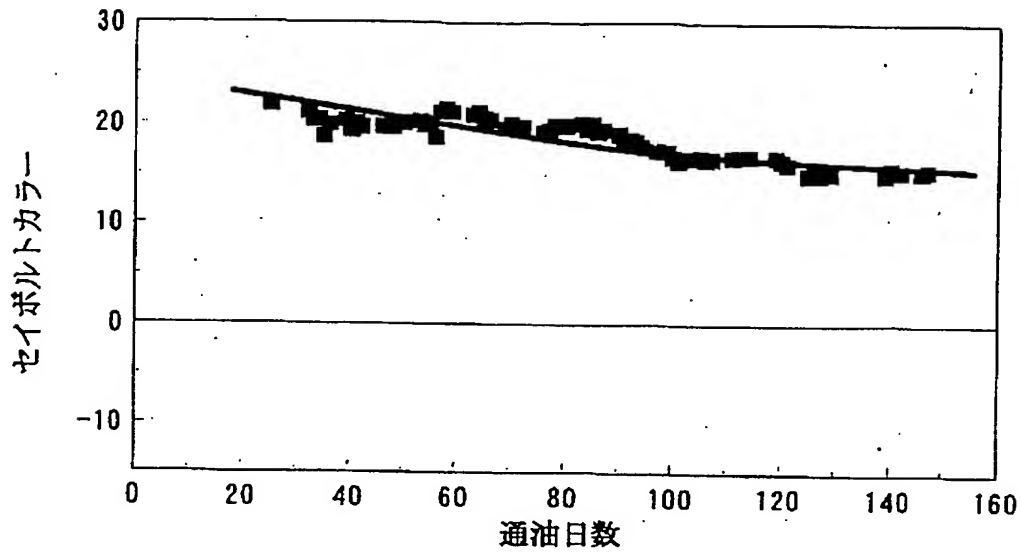
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C10G 45/08
49/06

識別記号

F I

C10G 45/08
49/06

B

(72) 発明者 大木 勝美

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 鈴木 悦夫

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 柴田 行雄

埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油
株式会社研究開発センター内